

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-295995

(43)Date of publication of application : 23.12.1987

(51)Int.Cl. C10M101/02
C10M171/00
// C10N 20:00
C10N 20:02
C10N 40:00

(21)Application number : 61-119090

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1986

(72)Inventor : YAMANE RYOZO
KURIHARA TAKASHI
KAISE HIROSHI
KOMATSUBARA TAKEO
SUNAGA TAKASHI

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. which has excellent valve sludge preventive properties, wear resistance, low-temp. solubility, stability in a cooling medium and antiseize characteristics, by blending particular paraffinic and naphthenic base oils with each other.

CONSTITUTION: A distillate of a b.p. of 250W450° C obtd. by distilling a paraffinic crude oil is, e.g., hydrogenated and, if necessary, purified by alkali distillation or sulfuric acid washing. Then, the resultant oil is dewaxed with a solvent and, if necessary, hydrogenated, followed by deep dewaxing treatment etc. Thus, a paraffinic base oil (A) having a pour point $\leq -350^{\circ}$ C, a sulfur content ≤ 50 ppm and a dynamic viscosity of 5W500cSt (40° C) is obtd. Subsequently, 2W30wt% naphthenic base oil (B) having a pour point $\leq -35^{\circ}$ C, a sulfur content of 0.05W1wt% and a dynamic viscosity of 5W500cSt (40° C) obtd. by solvent extraction followed by hydrogenating treatment, clay treatment, etc., is blended with 70W98wt% component A and, if necessary, treated with clay. The title compsn. having a sulfur content of 0.01W0.10wt%, is afforded.

2/4

⑬ 日本国特許庁 (J P)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-295995

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月23日

C 10 M 101/02
171/00

6692-4H

※

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 冷凍機油組成物

⑭ 特 願 昭61-119090

⑭ 出 願 昭61(1986)5月26日

⑭ 発 明 者 山 根 良 三 船橋市南三咲2丁目10番11号

⑭ 発 明 者 栗 原 敬 市原市姉崎2472番地2

⑭ 発 明 者 貝 瀬 博 史 群馬県邑楽郡大泉町大字坂田180番地 東京三洋電機株式会社内

⑭ 発 明 者 小 松 原 健 夫 群馬県邑楽郡大泉町大字坂田180番地 東京三洋電機株式会社内

⑭ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑭ 出 願 人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地

⑭ 出 願 人 東京三洋電機株式会社 群馬県邑楽郡大泉町大字坂田180番地

⑭ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

冷凍機油組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 流動点 -35°C 以下、硫酸分50ppm以下であり、かつ動粘度5 \sim 500cSt(40°C)であるパラフィン基油70 \sim 98重量%および硫酸分0.05 \sim 1重量%、流動点 -35°C であり、かつ動粘度5 \sim 500cSt(40°C)であるナフテン基油30 \sim 2重量%からなる組成物であって、該組成物中の硫酸分が0.01 \sim 0.10重量%であることを特徴とする冷凍機油組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は冷凍機油組成物に関する。詳しくはバルブスラッジの発生を防止することができるとともに耐摩耗性に優れ、しかも冷媒(フロン)下での安定性、耐焼付性、低温溶解性に優れた冷凍機油組成物に関するものであって、空調、冷房、冷

凍、暖房設備等の冷凍機の潤滑に有効に用いることができる。

[従来の技術及び発明が解決しようとする問題点]

ルームエアコン、カーエアコン、カークーラー、冷蔵庫をはじめとする冷凍機の摺動部分の潤滑に用いられる冷凍機油には、冷媒下での安定性、耐焼付性、低温溶解性に優れるとともに、バルブスラッジの発生がなく、しかも耐摩耗性に優れていることが要求されている。

このような冷凍機油として、ナフテン基油とパラフィン基油とを混合した組成物が提案されている(特公昭55-44119号)。しかしながら、この組成物はナフテン基油を主成分とするものであり、ナフテン基原油溜湯の点から入手が困難であるため好ましくない。

一方、パラフィン基油は安定的に入手しうるものの冷媒下での安定性や低温溶解性に劣っている。

そこで冷凍機油の硫酸量を調整して、冷媒下

での耐摩耗性を改良することが提案されている。例えば特開昭57-8294号公報には、組成物中の総硫黄分を0.14重量%以上とすることにより耐摩耗性等に優れた冷凍機油組成物を提供することが開示されている。また、特公昭80-1357号公報にはアルキルベンゼンを主成分とする基油を用い、総硫黄分を粘度との関連において一定範囲に設定することにより総合性能に優れた冷凍機油組成物を提供することが開示されている。

しかしながら、このような条件を満たす冷凍機油であっても、実際の使用に供すると、バルブスラッジが発生したり、耐摩耗性が不十分であったりするなどの問題があった。

本発明者らは上記従来の問題点を解消するため鋭意検討を重ねた。その結果、特定性状のパラフィン基油を主成分とし、これに特定性状のナフテン基油を配合した組成物であって、該組成物中の硫黄分が特定範囲のものが上記従来の問題点を解消しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

凝される冷凍機油が円滑に作動しにくくなり、また、硫黄分が50ppmを超えるものであると、フロン雰囲気下での安定性が悪化するので好ましくない。さらに、40℃における動粘度が5cSt未満であると、耐焼付性が極度に低下し、冷凍機の運転が不可能になる。一方、500cStを超えると、粘性抵抗によるエネルギー損失が大きくなるので好ましくない。

このようなパラフィン基油は、パラフィン系原油を蒸留して得られた留出油（常圧換算で沸点250～450℃）を常法に従って精製した後、深脱ろう処理を行なうことによって得ることができる。

なお、留出油とは原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られるものを意味する。精製法は特に制限はないが、次の①～④のいずれかの処理をすることによって得ることができる。

①留出油を水素化処理するか、または水素化処理したのち、アルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行

【問題点を解決するための手段】

す。すなわち本発明は、流動点-35℃以下、硫黄分50ppm以下であり、かつ動粘度5～500センチストークス(cSt)(40℃)であるパラフィン基油70～98重量%および硫黄分0.05～1重量%、流動点-35℃以下であり、かつ動粘度5～500cSt(40℃)であるナフテン基油30～2重量%からなる組成物であって、該組成物中の硫黄分が0.01～0.10重量%であることを特徴とする冷凍機油組成物を提供するものである。

本発明の冷凍機油組成物は下記の如き性状を有するパラフィン基油を主成分とするものである。すなわち、本発明においてはパラフィン基油として、流動点(JIS K-2269による)-35℃以下、好ましくは-40℃以下、硫黄分50ppm以下、好ましくは30ppm以下であり、かつ40℃における動粘度が5～500cStのものが用いられ、特に40℃における動粘度が6～30cStのものが冷凍機運転時の省エネルギーという点より好ましい。ここで流動点が-35℃より高いものであると、極めて低温下に

なう。②留出油を溶剤精製処理するか、または溶剤精製処理した後、アルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう。③留出油を水素化処理したのち、続いて第2段目の水素化処理を行なう。④留出油を水素化処理したのち、第2段目の水素化処理、さらに第3段目の水素化処理を行なう。⑤留出油を水素化処理したのち、第2段目の水素化処理を行ない、さらにアルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう。以下に処理法の1例を示す。

パラフィン系原油または中間基原油から常法により、潤滑油粗原料を調製し、苛酷な水素化処理を行なう。この処理によって芳香族分などの潤滑油留分に好ましくない成分を除去したり、有効な成分に変えたりする反応が行なわれる。この際、硫黄分や窒素分も殆ど除去される。

次いで、減圧蒸留により必要な粘度を得るような分留を行なう。しかる後に、既知の溶剤脱ろうを行ない、通常のパラフィンベースオイルが有する流動点、すなわち-15～-10℃程度に脱ろうする。

この脱ろう処理後、必要に応じてさらに水素化処理を行ない、芳香族分の大部分を水素化させて飽和分とし、ベースオイルの熱的、化学的な安定性を向上させる。しかし、流動点が未だ高いため、冷凍機油としては適当でない。そのために引続き深脱ろう処理が行なわれる。この処理は苛酷な条件での溶剤脱ろう法やゼオライト触媒を用い、該触媒の細孔に吸着されるパラフィン（主としてノルマルパラフィン）を選択的に水素雰囲気下で分解してろう分となるものを除去する接触水蒸脱ろ法が適用される。

水素化処理は原料油の性状等により異なるが、通常は反応温度 200～480℃、好ましくは 250～450℃、水素圧力 5～300kg/cm²、好ましくは 30～250kg/cm²、水素導入量（対供給留出油 1kg 当り）30～3000Nm³、好ましくは 100～2000Nm³ の条件で行なわれる。また、この際用いられる触媒は担体としてアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、ゼオライト、活性炭、ポーキサイトなどを用い、周期律表第Ⅶ族、Ⅷ族などの金属、好ま

しくはコバルト、ニッケル、モリブデン、タングステンなどの触媒成分を既知の方法で担持させたものが使用される。なお、触媒は予め予備硫化したものが好ましい。

上記した如く、留出油は水素化処理した後、種々の処理が行なわれるが、第 2 段目あるいは第 3 段目の水素化処理を行なう場合、水素化処理条件は上記範囲内で設定すればよく、第 1～3 段目の各条件は同一であってもよく異なってもよい。しかし、通常は第 1 段目よりは第 2 段目、第 2 段目よりは第 3 段目の条件を厳しくして行なわれる。

次に、アルカリ蒸留は微量の酸性物質を除去して留出分の安定性を改良する工程として行なわれ、NaOH、KOH 等のアルカリを加えて減圧蒸留することにより行なう。

また、硫酸洗浄は、一般に石油製品の仕上げ工程として行なわれているものであり、芳香族炭化水素、特に多環芳香族炭化水素やオレフィン類、硫黄化合物などを除去して留出油の性状を改善す

るために適用される。本発明では処理油に 0.5～5 重量%の濃硫酸を加えて室温～60℃の温度で処理することにより行ない、しかる後 NaOH などで中和する。

なお、留出油の処理は上記操作の組合せにより前記した如く①～⑤の具体的方法があるが、これら方法の中では特に①、③、④の方法が好適である。

上記の如き処理により、前記した性状を有するパラフィン基油を得ることができるがさらに、このものを白土処理したものが好ましい。

次に本発明においては、他方の成分としてナフテン基油を用いる。ここでナフテン基油としては硫黄分 0.05～1 重量%、好ましくは 0.2～0.8 重量%、流動点（JIS K-2268 による）-35℃以下、好ましくは -40℃以下であり、かつ 40℃における動粘度が 5～500cSt のものが用いられ、特に 6～30cSt のものが冷凍機運転時の省エネルギーという点より好ましい。ここで硫黄分が 0.05 重量%未満のものであると、目的とする性状を有する冷凍

機油組成物を得ることができない。また、硫黄分が 1 重量%を超えるものであると、冷媒（フロン）下における安定性が悪化するため好ましくない。

このようなナフテン基油の製造法は特に制限はないが、通常の方法で溶剤抽出した後、水蒸処理、白土処理等を行なったものが好ましい。

本発明の冷凍機油組成物は上記特定性状を有するパラフィン基油とナフテン基油とからなるものである。両者の配合割合は前者 70～98 重量%、好ましくは 80～95 重量%に対し、後者 30～2 重量%、好ましくは 20～5 重量%である。ここで前者の配合割合が 98 重量%を超えると、バルブスラッジの発生を防止できず、耐摩耗性も低下するので好ましくない。

また、本発明においては組成物中の硫黄分が 0.01～0.10 重量%の範囲であることが必要であり、特に 0.02～0.06 重量%の範囲であることが好ましい。通常の潤滑油においては潤滑部分が空気にさらされるため、できるだけ硫黄分の少ないも

特開昭62-295995(4)

のが好ましいが、本発明の如き冷凍機の摺動部分の潤滑に用いる冷凍機油組成物にあっては、このような考え方は妥当ではない。すなわち、ここで組成物中の硫黄分が0.01重量%未満であると、バルブスラッジが発生しやすくなり、耐摩耗性も低下するため好ましくない。一方、組成物中の硫黄分が0.10重量%を超えると、特にバルブスラッジが発生しやすくなるため好ましくない。したがって、組成物中の硫黄分が0.01~0.10重量%の範囲内であることが不可欠である。

また、組成物中の硫黄分がこの範囲内であったとしても、前記パラフィン基油とナフテン基油との配合割合が前記範囲外のものであると、バルブスラッジの発生を抑制できず、本発明の目的を達成することはできない。

なお、前記した如く、パラフィン基油とナフテン基油はそれぞれ白土処理したものが好ましいが、両者を混合した後に白土処理を行なってもよい。

本発明においては組成物中の硫黄分が上記範囲

内のものであればよく、組成物として他の性状は特に必須ではないが、通常流動点-35℃以下、好ましくは-40℃以下であり、40℃における動粘度が5~500cSt、好ましくは6~30cStのものが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明の冷凍機油組成物によればバルブスラッジを効果的に防止することができる。

また、本発明の冷凍機油組成物は耐摩耗性にも優れたものである。

さらに、本発明の冷凍機油組成物は冷媒（フロン）下での安定性、耐焼付性に優れ、低温溶解性にも優れたものである。

しかも、本発明の冷凍機油は供給安定なパラフィン基油を主成分とするものである。

したがって、本発明はルームエアコン、カーエアコン、クーラー、冷蔵庫をはじめとする冷凍機の摺動部分の潤滑に有効に用いることができる。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

製造例（パラフィン基油の製造）

クウェート原油を常圧蒸留後、減圧蒸留して得た留出分および残渣油を脱れきした留分を供給原料としてプロダクトの脱ろう油（最初の脱ろう処理したもの）の粘度指数が100となるような苛酷な条件で水素化処理した。

上記の方法で得られたプロダクトを分留し、100℃の粘度がほぼ2.3cStとなるような含ろう油を得た。

この含ろう油をさらに溶剤脱ろう処理した。この段階での処理条件は、脱ろう油の流動点が-15℃となるようにした。

次いで、上記脱ろう油で芳香族分（n-d-M法）が1.5重量%以下になるようにさらに水素化処理を行なった。

さらに、上記の二次水素化処理油を脱ろう油の流動点が-40℃となるように溶剤脱ろう処理した後、白土処理してパラフィン基油Iを得た。

また、パラフィン基油Iの製造において、二次水素化処理工程を行なわなかったこと以外は同様にしてパラフィン基油IIを得た。これらパラフィン基油I、IIおよび比較のために用いたパラフィン基油IIIの性状を第1表に示す。

第 1 表

			パラフィン基油I	パラフィン基油II	パラフィン基油III
性	動粘度 (cSt)	40℃	9.2	9.0	20.5
		100℃	2.4	2.3	4.0
状	流動点*1 (℃)		-45	-45	-20
	硫黄分*2 (ppm)		3	25	1500
	%Ca (n-d-M法)		0	13.0	4.0

*1 流動点

JIS K-2268による。

*2 硫黄分

電量滴定法 (ASTM D 3120 に準拠)

特開昭62-295995(5)

評 価 基 準

実施例 1 ~ 7

製造例で得られたパラフィン基油 I に、水洗処理後白土処理したナフテン基油 I (硫黄分 0.40 重量%, 流動点 -50℃, 動粘度 40℃: 9.5cSt, 100℃: 2.9cSt) を第 2 表に示す割合で配合し、第 2 表に示す硫黄分の組成物を得た。

得られた組成物について下記に示す方法により、各種性能を評価した。結果を第 2 表に示す。

バルブスラッジおよび耐摩耗性の評価

次の条件で冷媒機を運転し評価した。

(1) 条 件

冷 媒: フロン (R-12)

圧 縮 機: 150 W, レシプロコンプレッサ

吐出温度: 135 ~ 140℃

試験時間: 500 時間

(2) 評価法

前記試験終了後の吐出弁のバルブスラッジ付着量および滑動部の摩耗状況を観察し、下記基準により評価した。

	バルブスラッジ	耐 摩 耗 性
A	スラッジ状物質が殆ど認められない	未運転品と同等または滑動部がやや光沢を呈した程度
B	わずかにスラッジ状物質が認められる	滑動部が摩耗により強い光沢を呈しているが、スジ状のキズは認められない
C	全面にスラッジ状物質が認められる	摩耗部に浅いスジ状のキズが少量認められる
D	カーボンスラッジが堆積状に認められる	摩耗部に浅いスジ状のキズが無数に認められる

焼付荷重

ASTM D 3233 に準拠して行なった。但し、条件は次の通りとした。すなわち、油温 30℃において、150 LBS の荷重で 5 分間廻らし運転後の焼付荷重 (LBS) を測定し評価した。

シールドチューブ試験

銅、銅およびアルミニウム線を入れた内容量 10ml のガラス製耐圧アンブルに試料油 4 ml を注射器で入れ、試料油中の溶解空気を脱気する。液体

窒素で冷却しながら冷媒ジクロロジフルオロメタン (R-12) を 2 g 入れた後、バーナーでシールする。シールしたアンブルを 175℃の油浴に 30 日間放置し、その後液体窒素で冷却し、アンブルの一部を割り、R-22 生成量 (容量%) を求めて評価した。

シールドフロッキング試験

内容量 10ml のガラス製耐圧アンブルに油を 0.4 g 秤りとり、アンブル内を減圧にして液体窒素で冷却しながら冷媒ジクロロジフルオロメタンを 3.6 g 入れたのちバーナーでシールする。シールしたアンブルを常温から低温浴槽に移し、段階的な温度で冷却し、各温度毎のアンブル内の観察を行なう。この観察でフロッキングが現れる温度をフロッキング点とする。

比較例 1

実施例 1 ~ 7 において、ナフテン基油を用いなかったこと以外は同様にして行なった。結果を第 2 表に示す。

比較例 2

実施例 1 ~ 7 において、パラフィン基油 I とナフテン基油 I との配合組成を第 2 表に示す如くしたこと以外は同様にして行なった。結果を第 2 表に示す。

比較例 3

市販品 (硫黄分 0.2 重量%) を用いたこと以外は実施例 1 ~ 7 と同様にして性能を評価した。結果を第 2 表に示す。

比較例 4

製造例で得られたパラフィン基油 I とパラフィン基油 III を第 2 表に示す割合で配合し、以下実施例 1 ~ 7 と同様にして性能を評価した。結果を第 2 表に示す。

比較例 5

製造例で得られたパラフィン基油 I 50 重量% とナフテン基油 II (動粘度 8.7cSt (40℃), 2.2 cSt (100℃); 流動点 -50℃以下; 硫黄分 0.08 重量%) 50 重量% を配合し、得られた組成物について実施例 1 ~ 7 と同様にして性能を評価した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	配 合 組 成 (重量%)		硫 黄 分 (重量%)	評 価				
	パラフィン基油	ナフテン基油		バルブスラッジ	耐摩耗性	焼付荷重 (LBS)	シールドチューブ 試験 (容量%)	フロック点 (℃)
比較例 1	I 100	I 0	0.0003	C	C	300	0.2	-50℃以下
実施例 1	I 97.5	I 2.5	0.01	B	A	420	0.2	—
実施例 2	I 92.5	I 7.5	0.03	A	A	470	0.2	-50℃以下
実施例 3	I 90	I 10	0.04	A	A	480	0.3	〃
実施例 4	I 85	I 15	0.08	B	A	480	0.5	—
実施例 5	I 75	I 25	0.1	B	A	480	0.6	—
比較例 2	I 50	I 50	0.2	D	A	480	1.2	—
比較例 3	市 販 品		0.2	C	B	480	0.9	-50℃以下
実施例 6	II 92.5	I 7.5	0.03	A	A	480	0.3	〃
実施例 7	III 90	I 10	0.04	A	A	480	0.3	〃
比較例 4	I 80	パラフィン基油 III 20	0.03	C	A	480	1.4	-35℃
比較例 5	I 50	II 50	0.04	C	B	460	2.2	-50℃以下

第1頁の続き

⑨Int.Cl.*

識別記号

庁内整理番号

// C 10 N 20:00
20:02
40:00

A-8217-4H

C-8217-4H

⑩発 明 者 須 永

高 史

群馬県邑楽郡大泉町大字坂田180番地 東京三洋電機株式
会社内